

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 12 日 (12.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/49640 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 39/16, 37/20, C07B 61/00, B01J 31/08
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09405
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000/1824 2000 年 1 月 7 日 (07.01.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 岩原昌宏 (IWAHARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 8 番 27 号 巴町アネックス 2 号館 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

(54) 発明の名称: ビスフェノール A の製造方法

(57) Abstract: A process for producing bisphenol A whereby the life of an acid type ion exchange resin, which has been partly modified with a sulfur-containing amine compound, employed as a catalyst can be prolonged and a high bisphenol productivity per catalytic unit can be achieved. A process for producing bisphenol A by reacting acetone and phenol with the use of an acid type ion exchange resin, which has been partly modified with a sulfur-containing amine compound, as a catalyst and an alkyl mercaptan as a promoter, characterized in that use is made of a multi-step reactor provided with at least two reactors connected in series and the molar ratio of total alkyl mercaptan/total acetone and the molar ratio of total acetone/phenol are increased with a decrease in the conversion ratio of phenol.

(57) 要約:

触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノール A の生産量が多いビスフェノール A の製造方法を提供する。含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、アセトンとフェノールを反応させてビスフェノール A を製造する方法において、少なくとも 2 基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン/全アセトン (モル比) 及び全アセトン/フェノール (モル比) を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とするビスフェノール A の製造方法である。

WO 01/49640 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

ビスフェノールAの製造方法

技術分野

本発明は、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いビスフェノールAの製造方法に関する。ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂等の原料として有用である。

背景技術

ビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノールAは、含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、酸性陽イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンとを反応させて製造されることは知られている(特開平8-325185号公報)。しかし、アルキルメルカプタンの添加だけでは十分な触媒寿命や単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が少ない。また、触媒活性が低下したとき、その劣化触媒をフェノールや酸性の溶剤で洗浄することにより再生する方法もあるが、生産性が低下したり、廃洗浄溶剤等の処理が困難であるという問題がある。したがって、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いビスフェノールAの製造方法の開発が望まれている。

発明の開示

本発明は、上記観点からなされたもので、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることにより、上記発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明はの要旨は下記の通りである。

1. 含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、アセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
2. 直列に配列された多段反応器において、フェノールを1段目に全量供給、アセトンを各反応器に分割供給する上記1記載のビスフェノールAの製造方法。
3. 反応初期の全アセトン／フェノール（モル比）が、 $1/9 \sim 1/11$ である上記1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。
4. 多段反応器の最後の出口におけるフェノールの転化率が初期の $90 \sim 99\%$ に低下した時点で、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を増加させる上記1～3のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

5. 全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）を、1／20を超えない範囲で増加させる上記1～4のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。
6. 全アセトン／フェノール（モル比）を、1／3を超えない範囲で増加させる上記1～5のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。
7. 含イオウアミン化合物が、メルカプトアルキルアミン類又はチアゾリジン類である上記1～6のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。
8. 酸型イオン交換樹脂が、スルホン酸型陽イオン交換樹脂である上記1～7のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。
9. アルキルメルカプタンが、エチルメルカプタンである上記1～8のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。
10. 反応温度が、60～100℃の範囲である上記1～9のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

まず、ビスフェノールA製造方法の工程の概要について説明する。

工程（1）（反応工程）

ビスフェノールAは、触媒として酸型イオン交換樹脂を、助触媒としてアルキルメルカプタンを使用し、アセトンと過剰のフェノールとを反応させることにより製造される。触媒の酸型イオン交換樹脂としては、一般にスルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適に用いられ、例えばスルホン化スチレン・ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドースルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドースルホン酸樹脂などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記の酸型イオン交換樹脂を変性する含イオウアミン化合物としては、例えば、2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトブチルアミン等のメルカプトア

ルキルアミン類、2, 2-ジメチルチアゾリジン、2-メチル-2-エチルチアゾリジン、シクロアルキルチアゾリジン、2-メチル-2-フェニルチアゾリジン、3-メチルチアゾリジン等のチアゾリジン類、1, 4-アミノチオフェノール等のアミノチオフェノール類、3-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトエチルピリジン、4-メルカプトエチルピリジン等のメルカプトアルキルピリジン類などを挙げることができるが、中でもメルカプトアルキルアミン類、チアゾリジン類が好ましい。該含イオウアミン化合物の使用量は、酸型イオン交換樹脂中のスルホン酸基に対して好ましくは2～50モル%、より好ましくは5～30モル%である。

上記の酸型イオン交換樹脂の変性は、その樹脂を水中又は有機溶媒中で含イオウアミン化合物と反応させることによって行うことができる。有機溶媒としては、フェノール、アセトン又はメタノール等を用いることができるが、好ましくは水中で行う。反応温度としては、常温又は加温が採用され、反応時間は、特に長時間を必要とせず、数十分で充分である。均一に反応させるため、反応混合物を攪拌するのが好ましい。

助触媒のアルキルメルカプタンとして、炭素数1～10のアルキル基のメルカプタンが好適であり、例えばメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、オクチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタンなどを挙げることができる。これらの中で、エチルメルカプタンが特に好ましい。なお、これらのアルキルメルカプタンは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

反応混合物中には、ビスフェノールAの他に、未反応フェノール、未反応アセトン、副生水、アルキルメルカプタン、及び有機硫黄化合物、着色物質等の副生物を含んでいる。

工程(2) (副生水、未反応原料の回収工程)

次に、工程(1)で得られた反応混合物は、減圧蒸留により、未反応アセトン

、副生水及びアルキルメルカプタン等が塔頂より除去され、塔底よりビスフェノールA及びフェノール等を含む液状混合物が得られる。その場合の減圧蒸留の条件は、圧力6.7～80.0 kPa、温度70～180℃の範囲で実施され、この場合、未反応フェノールが共沸し、その一部は塔頂より系外へ除かれる。

工程（3）（ビスフェノールAの濃縮工程）

反応混合物から上記のような物質を除いた塔底液は、フェノールは減圧蒸留により留去され、ビスフェノールAは濃縮される。この濃縮残液が次の晶析原料となる。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度100～170℃、圧力5.3～66.7 kPaの条件で行われる。温度が100℃より低いと高真空が必要となり、170℃より高いと次の晶析工程で余分な除熱が必要となる。また、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は20～50重量%、好ましくは20～40重量%の範囲である。この濃度が20重量%未満であるとビスフェノールAの回収率が低く、50重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

工程（4）（晶析工程）

工程（3）で得られた濃縮残液は、40～70℃まで冷却され、ビスフェノールAとフェノールとの付加物（以下、フェノールアダクトと略称する）が晶析し、スラリー状になる。冷却は、外部熱交換器や晶析機に加えられる水の蒸発による除熱によって行われる。次に、スラリー状の濃縮残液は、濾過、遠心分離等によりフェノールアダクトと反応副生物を含む晶析母液に分離される。この晶析母液は、直接又は一部反応器へリサイクルしたり、一部又は全部をアルカリ分解しフェノールとイソプロペニルフェノールとして回収する。また、一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる（特開平6-321834号公報参照）。

工程（5）（フェノールアダクトの加熱溶融工程）

工程（4）で得られたビスフェノールAとフェノールとの1：1アダクトの結晶は100～160℃で加熱溶融され、液状混合物になる。

工程（６）（ビスフェノールＡの回収工程）

工程（５）で得られた液状混合物から、減圧蒸留によってフェノールを除去し、ビスフェノールＡが回収される。減圧蒸留の条件は、圧力 1.3～13.3 kPa、温度 150～190℃の範囲である。更に、スチームストリッピングにより残存するフェノールを除去する方法も知られている。

工程（７）（ビスフェノールＡの造粒工程）

工程（６）で得られた溶融状態のビスフェノールＡは、スプレードライヤー等の造粒装置により液滴にされ、冷却固化されて製品となる。液滴は、噴霧、散布等により作られ、窒素や空気等によって冷却される。

次に、本発明の方法について詳細に説明する。

本発明は、工程（１）において、少なくとも２基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とする。上記の２つのモル比の増加は、連続的でもよいし段階的でもよい。

反応器として、少なくとも２基の反応器が直列に配列された多段反応器が使用される。ビスフェノールＡの生成反応は発熱反応であり、反応器が１基のときには、反応熱除去のために反応器の構造が複雑になったり、除熱しないときには、10～20℃程度の温度上昇になりイオン交換樹脂の使用温度や適切なビスフェノールＡの生成温度 55～95℃を容易に超えてしまうという不都合が生じるからである。

上記の多段反応器においては、フェノールを１段目に全量供給し、アセトンを各反応器に分割供給するのが、触媒寿命の点で好ましい。なお、アルキルメルカプタンは、１段目に全量供給してもよいし、各反応器に分割供給してもよい。

反応温度については、60～100℃の範囲が好ましい。温度が低すぎると、フェノール相が固化することがあり、一方、高すぎると、イオン交換樹脂の劣化

が大きくなる場合があり好ましくない。さらに好ましくは $65 \sim 95^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

反応初期の全アセトン／フェノール（モル比）は、 $1/9 \sim 1/11$ の範囲が好ましい。 $1/9$ より大きいと、アセトン及びフェノールの副反応が多くなる場合があり、 $1/11$ より小さいと、フェノール基準の転化率が低くなり、フェノールの回収量が増加したり、ビスフェノールAの生産性が低下する場合があり好ましくない。

本発明においては、多段反応器の最後の出口におけるフェノールの転化率が初期の $90 \sim 99\%$ に低下した時点で、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を増加させる必要があるが、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）は $1/20$ を超えない範囲で増加させ、全アセトン／フェノール（モル比）は $1/3$ を超えない範囲で増加させるのが好ましい。それを超えると、副反応が多くなる場合があり、好ましくない。

なお、アルキルメルカプタンは、反応の初期から添加してもよいし、フェノールの転化率が低下し始めた段階で添加を開始してもよい。

本発明においては、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）が $1/20$ 、又は全アセトン／フェノール（モル比）が $1/3$ になる段階まで反応を行い、触媒を交換することとなる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例1〕

内径 13 mm 、高さ 561 mm の充填層式の反応器に、2-メルカプトエチルアミンで 20% 変性したスルホン酸型陽イオン交換樹脂（フェノール膨潤で 74.4 ミリリットル）（三菱化学社製、ダイヤイオンSK-104H）を充填した。この反応器を2基直列に連結した。

第1段目の反応器にフェノール4.68モル/時間を、第1段目及び第2段目の反応器にそれぞれアセトン0.234モル/時間〔アセトン/フェノール(モル比) = 1/20、全アセトン/フェノール(モル比) = 1/10〕を通液し反応温度75℃に保ち反応を行った。反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には、第1段目反応器6.0%、第2段目反応器10.6%であった。

①600時間後には第1段目反応器4.8%、第2段目反応器9.7%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器をエチルメルカプタン含有アセトンに切り替え、さらにアセトン/フェノール(モル比)を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/1,000

アセトン/フェノール(モル比) = 1.05/20

〔全アセトン/フェノール(モル比) = 1.05/10〕

条件変更後、第1段目反応器5.9%、第2段目反応器10.7%であった。

②1,300時間後には第1段目反応器4.6%、第2段目反応器9.3%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン/アセトン(モル比)及びアセトン/フェノール(モル比)を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/800

アセトン/フェノール(モル比) = 1.11/20

〔全アセトン/フェノール(モル比) = 1.11/10〕

条件変更後、第1段目反応器6.1%、第2段目反応器10.6%であった。

③2,000時間後には第1段目反応器4.3%、第2段目反応器9.1%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン/アセトン(モル比)及びアセトン/フェノール(モル比)を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/600

アセトン／フェノール（モル比）＝1．18／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1．18／10〕

条件変更後、第1段目反応器6．0％、第2段目反応器10．8％であった。

④2，800時間後には第1段目反応器4．2％、第2段目反応器9．3％に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／400

アセトン／フェノール（モル比）＝1．25／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1．25／10〕

条件変更後、第1段目反応器5．8％、第2段目反応器10．7％であった。

⑤3，600時間後には第1段目反応器4．5％、第2段目反応器9．4％に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／200

アセトン／フェノール（モル比）＝1．31／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1．31／10〕

条件変更後、第1段目反応器6．2％、第2段目反応器10．8％であった。

⑥4，800時間後には第1段目反応器4．1％、第2段目反応器9．2％に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン（モル比）＝1／100

アセトン／フェノール（モル比）＝1．39／20

〔全アセトン／フェノール（モル比）＝1．39／10〕

条件変更後、第1段目反応器6．0％、第2段目反応器10．6％であった。

⑦5，700時間後には第1段目反応器3．9％、第2段目反応器9．0％に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセト

ン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

$$\text{エチルメルカプタン／アセトン（モル比）} = 1 / 70$$

$$\text{アセトン／フェノール（モル比）} = 1.47 / 20$$

$$[\text{全アセトン／フェノール（モル比）} = 1.47 / 10]$$

条件変更後、第1段目反応器 5.8%、第2段目反応器 10.4%であった。

⑧ 6,800時間後には第1段目反応器 3.8%、第2段目反応器 8.8%に低下したので、第1段目反応器及び第2段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

$$\text{エチルメルカプタン／アセトン（モル比）} = 1 / 40$$

$$\text{アセトン／フェノール（モル比）} = 1.55 / 20$$

$$[\text{全アセトン／フェノール（モル比）} = 1.55 / 10]$$

条件変更後、第1段目反応器 5.7%、第2段目反応器 10.5%であった。

ビスフェノールAの選択率は、反応開始から 6,800時間まで 94.0～94.5%の範囲であった。

〔実施例2〕

実施例1において、2-メルカプトエチルアミンを2,2-ジメチルチアゾリンに変え、また反応器を2基直列から3基直列に変更した。

さらに、第1段目、第2段目及び第3段目にそれぞれアセトン 0.156/時間〔アセトン／フェノール（モル比）= 1/30、全アセトン／フェノール（モル比）= 1/10〕に変更した以外は同様な方法で実施した。反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には、第1段目反応器 6.0%、第2段目反応器 10.4%、第3段目反応器 14.2%であった。

① 900時間後には第1段目反応器 4.3%、第2段目反応器 9.4%、第3段目反応器 13.9%に低下したので、第1段目反応器をエチルメルカプタン含有アセトンに切り替え、さらに第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール（

モル比)を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン (モル比) = 1 / 1, 1 0 0

アセトン／フェノール (モル比) = 1. 0 4 / 3 0

[全アセトン／フェノール (モル比) = 1. 0 4 / 1 0]

条件変更後、第1段目反応器 5. 9 %、第2段目反応器 1 0. 6 %、第3段目反応器 1 3. 9 %であった。

② 1, 9 0 0 時間後には第1段目反応器 4. 1 %、第2段目反応器 9. 1 %、第3段目反応器 1 3. 5 %に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン (モル比) 及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール (モル比) を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン (モル比) = 1 / 8 0 0

アセトン／フェノール (モル比) = 1. 1 5 / 3 0

[全アセトン／フェノール (モル比) = 1. 1 5 / 1 0]

条件変更後、第1段目反応器 5. 8 %、第2段目反応器 1 0. 4 %、第3段目反応器 1 4. 2 %であった。

③ 3, 0 0 0 時間後には第1段目反応器 4. 0 %、第2段目反応器 9. 0 %、第3段目反応器 1 3. 3 %に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン (モル比) 及び第1段目～3段目反応器のアセトン／フェノール (モル比) を以下のように増加させた。

エチルメルカプタン／アセトン (モル比) = 1 / 4 0 0

アセトン／フェノール (モル比) = 1. 2 6 / 3 0

[全アセトン／フェノール (モル比) = 1. 2 6 / 1 0]

条件変更後、第1段目反応器 5. 7 %、第2段目反応器 1 0. 2 %、第3段目反応器 1 4. 1 %であった。

④ 4, 2 0 0 時間後には第1段目反応器 3. 8 %、第2段目反応器 8. 7 %、第3段目反応器 1 2. 9 %に低下したので、第1段目反応器のエチルメルカプタン

／アセトン（モル比）及び第１段目～３段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

$$\text{エチルメルカプタン／アセトン（モル比）} = 1 / 200$$

$$\text{アセトン／フェノール（モル比）} = 1.57 / 30$$

$$[\text{全アセトン／フェノール（モル比）} = 1.57 / 10]$$

条件変更後、第１段目反応器５．８％、第２段目反応器１０．３％、第３段目反応器１４．３％であった。

⑤ ５，５００時間後には第１段目反応器３．３％、第２段目反応器７．８％、第３段目反応器１２．２％に低下したので、第１段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第１段目～３段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

$$\text{エチルメルカプタン／アセトン（モル比）} = 1 / 100$$

$$\text{アセトン／フェノール（モル比）} = 1.84 / 30$$

$$[\text{全アセトン／フェノール（モル比）} = 1.84 / 10]$$

条件変更後、第１段目反応器５．６％、第２段目反応器１０．１％、第３段目反応器１４．２％であった。

⑥ ６，５００時間後には第１段目反応器２．９％、第２段目反応器７．１％、第３段目反応器１１．９％に低下したので、第１段目反応器のエチルメルカプタン／アセトン（モル比）及び第１段目～３段目反応器のアセトン／フェノール（モル比）を以下のように増加させた。

$$\text{エチルメルカプタン／アセトン（モル比）} = 1 / 40$$

$$\text{アセトン／フェノール（モル比）} = 2.26 / 30$$

$$[\text{全アセトン／フェノール（モル比）} = 2.26 / 10]$$

条件変更後、第１段目反応器５．３％、第２段目反応器９．７％、第３段目反応器１４．１％であった。

ビスフェノールＡの選択率は、反応開始から６，５００時間まで９４．１～９

4. 5%の範囲であった。

〔比較例1〕

実施例1における561mmの高さの反応器を1,122mmの高さのものに変え、2基直列の反応器を1基に変更した。

反応器にアセトン0.468モル/時間〔アセトン/フェノール（モル比）=1/10〕に変更したこと以外は同様に実施した。

反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には10.6%であった。

①800時間後には9.2%に低下したので、エチルメルカプタン含有アセトン〔エチルメルカプタン/アセトン（モル比）=1/500〕に切り替えた。条件変更後、10.5%であった。

②1,600時間後には8.5%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン（モル比）=1/100に増加させた。条件変更後、10.2%であった。

③2,200時間後には7.8%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン（モル比）=1/50に増加させた。条件変更後、10.0%であった。

④2,900時間後には7.1%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン（モル比）=1/20に増加させた。条件変更後、9.7%であった。

⑤3,400時間後には6.6%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン（モル比）=1/15に増加させた。条件変更後、9.1%であった。

⑥4,100時間後には5.1%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン（モル比）=1/10に増加させた。条件変更後、8.6%であった。

⑦ 4, 800時間後には4.5%に低下したので、エチルメルカプタン濃度をエチルメルカプタン/アセトン(モル比) = 1/7に増加させた。条件変更後、7.3%であった。

〔比較例2〕

実施例1における561mmの高さの反応器を1,122mmの高さのものに変え、2基直列の反応器を1基に変更した。

反応器にアセトン0.468モル/時間〔アセトン/フェノール(モル比) = 1/10〕に変更したこと以外は同様に実施した。

反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた。

反応開始時には10.6%であった。

① 800時間後には9.2%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール(モル比) = 1.21/10に増加させた。条件変更後、10.5%であった。

② 1,500時間後には8.9%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール(モル比) = 1.42/10に増加させた。条件変更後、10.6%であった。

③ 2,200時間後には8.1%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール(モル比) = 1.63/10に増加させた。条件変更後、10.2%であった。

④ 3,000時間後には7.7%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール(モル比) = 1.92/10に増加させた。条件変更後、9.9%であった。

⑤ 3,500時間後には7.0%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フェノール(モル比) = 2.22/10に増加させた。条件変更後、9.3%であった。

⑥ 4,000時間後には6.7%に低下したので、アセトン濃度をアセトン/フ

ェノール（モル比）＝2.56／10に増加させた。条件変更後、8.7%であった。

実施例、比較例により、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、アルキルメルカプタン／アセトン（モル比）及びアセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることにより、触媒の寿命が著しく延長されることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の方法を使用すれば、触媒として使用する含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂の寿命延長可能で、単位触媒当たりのビスフェノールAの生産量が多いものである。

請求の範囲

1. 含イオウアミン化合物で部分的に変性された酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、アセトンとフェノールを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、少なくとも2基の反応器が直列に配列された多段反応器を使用し、かつ、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を、フェノールの転化率低下につれて増加させることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
2. 直列に配列された多段反応器において、フェノールを1段目に全量供給、アセトンを各反応器に分割供給する請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
3. 反応初期の全アセトン／フェノール（モル比）が、 $1/9 \sim 1/11$ である請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
4. 多段反応器の最後の出口におけるフェノールの転化率が初期の $90 \sim 99\%$ に低下した時点で、全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）及び全アセトン／フェノール（モル比）を増加させる請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
5. 全アルキルメルカプタン／全アセトン（モル比）を、 $1/20$ を超えない範囲で増加させる請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
6. 全アセトン／フェノール（モル比）を、 $1/3$ を超えない範囲で増加させる請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
7. 含イオウアミン化合物が、メルカプトアルキルアミン類又はチアゾリジン類である請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
8. 酸型イオン交換樹脂が、スルホン酸型陽イオン交換樹脂である請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。
9. アルキルメルカプタンが、エチルメルカプタンである請求項1に記載のビス

フェノールAの製造方法。

10. 反応温度が、60～100℃の範囲である請求項1に記載のビスフェノールAの製造方法。

THIS PAGE BLANK (ISPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C39/16, C07C37/20, C07B61/00, B01J31/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C39/16, C07C37/20, C07B61/00, B01J31/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-246458, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	1-10
Y	JP, 8-325185, A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; page 4, Column 5, line 5-10 (Family: none)	1-10
Y	US, 4859803, A (Shell Oil Company), 22 August, 1989 (22.08.89), Claims; Column 2, lines 10-13 and 49-56 & EP, 342758, A1 & JP, 2-17144, A	1-10
P,A	JP, 2000-128817, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims (Family: none)	1-10
P,A	WO, 00/23408, A1 (Idemitsu Petrochemical, Ltd.), 27 April, 2000 (27.04.00), Claims (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2001 (06.03.01)Date of mailing of the international search report
13 March, 2001 (13.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (SPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/09405

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C39/16, C07C37/20, C07B61/00, B01J31/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C39/16, C07C37/20, C07B61/00, B01J31/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-246458, A (三菱化学株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 特許請求の範囲、第【0009】段落 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 8-325185, A (千代田化工建設株式会社) 10. 12月. 1996 (10. 12. 96) 特許請求の範囲、第4頁第5欄第5行-同第10行 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 03. 01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
守安 智

印

4H

8519

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 4859803, A (Shell Oil Company) 22. 8月. 1989 (22. 08. 89) 特許請求の範囲、第2欄第10行一同第13行、 同第49行一同第56行 & EP, 342758, A1 & JP, 2-17144, A	1-10
P, A	JP, 2000-128817, A (出光石油化学株式会社) 9. 5月. 2000 (09. 05. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO, 00/23408, A1 (出光石油化学株式会社) 27. 4月. 2000 (27. 04. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10